

PCT/EP 98 / 0 0 4 3 1  
REC'D 27 MAR 1998  
WIPO PCT 3

PRIORITY DOCUMENT



## Bescheinigung

Die Merck Patent GmbH in Darmstadt/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Lasermarkierbare Papiere und Kartonagen"

am 6. Februar 1997 beim Deutschen Patentamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patentamt vorläufig das Symbol D 21 H 19/38 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 13. November 1997  
Der Präsident des Deutschen Patentamts  
- Im Auftrag

*[Signature]*  
zeichnen: 197 04 478.6

Hoß

**Merck Patent Gesellschaft  
mit beschränkter Haftung  
64271 Darmstadt**

**Lasermarkierbare  
Papiere und Kartonagen**

## **Lasermarkierbare Papiere und Kartonagen**

Die vorliegende Erfindung betrifft lasermarkierbare Papiere und Kartonagen, die sich dadurch auszeichnen, daß sie als Absorptionsmittel  
5 anorganische plättchenförmige Substrate mit einer Teilchengröße von 1-50 µm enthalten.

Die Kennzeichnung von Produktionsgütern wird in fast allen Industriezweigen zunehmend wichtiger. So müssen häufig zum Beispiel Produktionsdaten, Verfallsdaten, Barcodes, Firmenlogos, Seriennummern, etc.  
10 aufgebracht werden. Derzeit werden diese Markierungen überwiegend mit konventionellen Techniken wie Drucken, Prägen, Stempeln und Etikettieren ausgeführt. Wachsende Bedeutung gewinnt aber die berührungslose, sehr schnelle und flexible Markierung mit Lasern. Mit dieser Technik ist es  
15 möglich graphische Beschriftungen, wie z.B. Barcodes, mit hoher Geschwindigkeit auch auf eine nicht plane Oberfläche aufzubringen.

Bei Druckerzeugnissen für den Verpackungsbereich (Faltschachteln, Etiketten, etc.) tritt immer häufiger die Forderung auf, die eingesetzten  
20 Papiere und Kartonagen direkt per Laser zu markieren, codieren und beschriften zu können, ohne zusätzliche Felder aufzudrucken.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, lasermarkierbare Papiererzeugnisse zu finden, die unter der Einwirkung von Laserlicht eine  
25 gut lesbare und kantenscharfe Markierung ermöglichen. Papiere lassen sich aufgrund der geringen Schichtdicke nur schwierig oder überhaupt nicht mit dem Laser markieren. Damit das Papier laserbeschriftbar wird, war es notwendig in das Papier entsprechende Absorber einzuarbeiten. Das Absorptionsmittel sollte dabei eine sehr helle neutrale Eigenfarbe  
30 bzw. die Eigenschaften des zu markierenden Papiererzeugnisses besitzen und gleichzeitig nur in geringen Mengen eingesetzt werden müssen.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß wenn man anorganische plättchenförmige Substrate mit einer Teilchengröße von 5-50 µm als  
35 Absorptionsmittel direkt in die Papiermasse einarbeitet, kontrastreiche,

kantenscharfe und gut lesbare Markierungen auf Papier und Kartonagen erhalten werden.

5 Gegenstand der Erfindung sind daher lasermarkierbare Papiere und Kartonagen, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Absorptionsmittel anorganische plättchenförmige Substrate mit einer Teilchengröße von 5-50 µm enthalten.

10 Durch den Zusatz der plättchenförmigen Substrate in Konzentrationen von 0,1 bis 10 Gew.% bezogen auf die Papiermasse, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.% und insbesondere 1 bis 2 Gew.%, wird bei der Lasermarkierung ein hoher Kontrast erreicht. Die Konzentration der Pigmente in der Papiermasse ist allerdings abhängig von der Art der Papiermasse, der Papierdicke und der Energiedichte des verwendeten Lasers. Der relativ geringe  
15 Anteil an Absorptionsmittel verändert das Papiererzeugnis unwesentlich und beeinflußt auch nicht dessen Verarbeitbarkeit.

Die für die Markierung geeigneten anorganischen plättchenförmigen Substrate besitzen vorzugsweise Teilchengrößen im Bereich von 1-30 µm, insbesondere von 1-20 µm. Geeignete Absorptionsmittel sind insbesondere BiOCl, SiO<sub>2</sub>-Flakes, Schichtsilikate wie geblühter und ungeblühter Glimmer, Glas, Talk, Kaolin oder Sericit, während als Glimmer besonders bevorzugt Muscovit, Biotit, Phlogopit, Vermiculit sowie auch synthetische Glimmer eingesetzt werden. Als Schichtsilikat wird vorzugsweise Glimmer  
20 eingesetzt. Die Schichtsilikate weisen Teilchengrößen von 5-20 µm auf.

Alle bekannten Perlglanzpigmente mit einer Teilchengröße < 50 µm können als Absorber verwendet werden, wie sie z.B. in den deutschen Patenten und Patentanmeldungen 14 67 468, 19 59 998, 20 09 566,  
30 22 14 545, 22 15 191, 22 44 298, 23 12 331, 25 22 572, 31 37 808, 31 37 809, 31 51 343, 31 51 354, 31 51 355, 32 11 602, 32 35 017 und 38 42 330 beschrieben sind. Besonders bevorzugt werden jedoch Perlglanzpigmente auf Basis von mit Metalloxiden, insbesondere Titandioxid und/oder Eisenoxid, beschichteten Glimmerschuppen eingesetzt.  
35 Nicht glänzende mit Metalloxiden beschichtete Glimmerpigmente sind aus DE-OS 44 21 223 und DE-OS 19 546 058 bekannt.

Als Absorptionsmittel kann auch eine Kombination aus einem Gemisch verschiedener anorganischer plättchenförmiger Substrate in allen denkbaren Mischungsverhältnissen eingesetzt werden.

5 Vorzugsweise werden jedoch Schichtsilikate, insbesondere Glimmer, Perlglanzpigmente, insbesondere mit  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und/oder  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  beschichtete Glimmerpigmente, sowie elektrisch leitfähige plättchenförmige Pigmente, wie sie z.B. aus der DE-OS 38 42 330 bekannt sind, allein oder im Gemisch verwendet.

10 Bei der Markierung darf es nicht zu einer so starken Absorption mit dem plättchenförmigen Substrat kommen, daß in diesem Bereich das Papier verbrennt und nur ein schwarzer Fleck bzw. ein Loch auf dem Papier zurückbleibt. Die Absorption der Laserstrahlen und die Wechselwirkung mit dem Absorber ist von vielen Faktoren abhängig, u.a. vom verwendeten  
15 Papier, dem Absorber und der verwendeten Wellenlänge des Lasers. Vorzugsweise wird bei der Markierung energiereiche Strahlung eingesetzt, im allgemeinen im Wellenlängenbereich von 150 nm bis 1500 nm, vorzugsweise im Bereich von 150 bis 1100 nm.

20 Beispielsweise seien hier  $\text{CO}_2$ -Laser (1060 nm), Nd:YAG-Laser (1067 bzw. 532 nm) oder gepulster UV-Laser (Excimer-Laser) erwähnt.

25 Besonders bevorzugt werden Nd:YAG-Laser (1064 bzw. 532 nm) und  $\text{CO}_2$ -Laser (1060 nm) eingesetzt. Die Energiedichten der eingesetzten Laser liegen im allgemeinen im Bereich von  $0,3 \text{ mJ/cm}^2$  bis  $50 \text{ J/cm}^2$ , vorzugsweise  $0,5 \text{ mJ/cm}^2$  bis  $20 \text{ J/cm}^2$  und besonders bevorzugt  $0,3 \text{ mJ/cm}^2$  bis  $10 \text{ J/cm}^2$ .

30 Bei der Verwendung von gepulsten Lasern liegt die Pulsfrequenz im allgemeinen im Bereich von 0,1 bis 10000 Hz, vorzugsweise von 0,5 bis 5000 Hz und insbesondere von 1 bis 1000 Hz, und die Pulslängen (Zeitdauer der einzelnen Pulse) im Bereich von 0,1 bis 1000 ns, vorzugsweise von 0,1 bis 500 ns und besonders bevorzugt von 1 bis  
35 100 ns.

Abhängig von der Energiedichte des verwendeten Lasers, der Pulslängen und der Art der bestrahlten Papiererzeugnisse reichen zur Erzielung guter Beschriftungen im allgemeinen 1 bis 20000, vorzugsweise 1 bis 5000 und insbesondere 1 bis 3000 Pulse aus.

5

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können alle Papiere und Kartonagen mit Hilfe eines Lasers kantenscharf und kontrastreich beschriftet werden. Die Beschriftung mit dem Laser erfolgt derart, daß der Probenkörper in den Strahlengang eines Lasers, vorzugsweise eines CO<sub>2</sub>- oder Nd:YAG-Lasers, gebracht wird. Ferner ist eine Beschriftung mit einem Excimer-Laser möglich. Jedoch sind auch mit anderen herkömmlichen Lasertypen, die eine Wellenlänge im Bereich hoher Absorption des verwendeten Absorbers aufweisen, die gewünschten Ergebnisse zu erzielen. Der erhaltene Farbton und die Farbtiefe werden durch die Laserparameter wie die Bestrahlungszeit und die Bestrahlungsleistung bestimmt. Die Leistung der verwendeten Laser hängt von der jeweiligen Anwendung ab und kann im Einzelfall vom Fachmann ohne weiteres ermittelt werden.

20

Papiere und Kartonagen, insbesondere für den Verpackungsbereich, bestehen in der Regel aus 70 - 100 % natürlichen und synthetischen Fasern, die mit 20 - 30 % Füllstoffen und Leimungsmittel die mittlere Papierschicht bilden. Durch den gleichmäßigen ein- bis dreifachen Auftrag einer Strichmasse, bestehend aus Pigmenten zur Weißfärbung, Bindemittel und Additiven, auf das Rohpapier wird eine geschlossene, glatte Oberfläche für die anschließende Bedruckung und Weiterverarbeitung erreicht. Die gestrichenen Papiere werden matt oder glänzend satiniert, einseitig oder beidseitig gestrichen hergestellt.

25

30

Für die Einarbeitung der Absorbermaterialien in die Papiermasse sind die in der Papierindustrie verwendeten Flügelrührer und Gefäßgeometrien geeignet. Das Absorptionsmittel kann bei der Herstellung der Papiermasse bei jedem Verfahrensschritt vor Aufgabe auf die Papiermaschine untergerührt werden.

35

Papier besteht in der Regel aus Holzzellstoff und/oder Zellstoff und gegebenenfalls synthetischen Fasern und den sogenannten Papierhilfsmitteln, wie z.B. Füllstoffen, Bindemittel für die Leimung, Retentionsmitteln, optischen Aufhellern, Farbstoffen. Die Einarbeitung des Absorbers in die Papiermasse kann auf verschiedene Arten erfolgen. So kann das Absorptionsmittel mit dem Zellstoff bzw. Holzstoff in trockener Form gemischt werden. Alternativ kann der Absorber dem faserigen Brei aus Zellstoff bzw. Holzstoff zugemischt werden. Eine homogene Verteilung des Absorbermaterials wird ebenfalls erreicht, wenn man das Absorptionsmittel den einzelnen Komponenten des Papierhilfsmittels zugibt. Besonders bevorzugt ist hierbei die Zugabe des Absorbermaterials zu dem Bindemittel, das für die Leimung des Papiers benötigt wird. Die Zugabe des Absorbermaterials kann aber auch erst dann erfolgen, wenn die Vermischung von Faserbrei und Papierhilfsstoffen erfolgt. Der fertige Papierbrei geht dann anschließend zur Papiermaschine.

Das Rohpapier mit dem Absorber wird in der Regel ein oder mehrmals ein- oder beidseitig gestrichen. In das Streichmittel kann ebenfalls das Absorptionsmittel eingerührt werden. Hierbei sollte allerdings der Gesamtanteil des Absorptionsmittel im Rohpapier und in der Streichung die Obergrenze von 10 Gew.% bezogen auf die Papiermasse nicht übersteigen, da sonst keine kantenscharfe Markierung gewährleistet ist. Die Einarbeitung des Absorptionsmittel in das Papier bzw. die Kartonagen kann aber auch in der Weise erfolgen, daß das Rohpapier ohne Absorptionsmittel mit einer Streichmasse mit Absorptionsmittel gestrichen wird. In diesem Fall befindet sich der Absorber lediglich in dem Streichmittel und nicht in der eigentlich Papiermasse.

Als Faserstoffe werden neben dem Holzstoff und dem Zellstoff insbesondere die modifizierten Holzstoffe, wie TMP-Holzstoff (Thermo-Mechanical-Pulp) oder CTMP-Holzstoff (Chemo-Thermo-Mechanical-Pulp) bzw. deren Gemische eingesetzt. Weiterhin kann auch der wiedergewonnene Zellstoff aus dem Altpapier verwendet werden.

Das Markierungsergebnis wird positiv beeinflusst, wenn den genannten Fasern anteilig Chemiefasern zugesetzt werden, insbesondere Cellulosederivate wie Celluloseester, -ether, acetat, Viskose, Carbon-

fasern, hochfeste, temperaturstandfeste Aramidfasern, Polyterephthalsaäureester, Polymerisate, auch Copolymere. Durch derartige Zusätze wird die Kantenschärfe und die Farbtiefe bei der Markierung positiv beeinflußt.

5

Zur Verbesserung von Glätte, Bedruckbarkeit und Opazität des Papiers werden den faserigen Einsatzstoffen Füllstoffe, wie z. B.  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{Al(OH)}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{SiO}_2$ , Kreide,  $\text{TiO}_2$ , Kaolin, zugesetzt. Diese Füllstoffe werden auch als Streichpigmente in Streichmassen oder Gußstrichen zur Oberflächenvergütung verwendet.

10

Ein weiterer wichtiger Bestandteil der Papierhilfsmittel sind die Bindemittel, wie z.B. Stärke, Kasein, Proteine, Kunststoff-Dispersionen, Harzleime, u.a. zur Verfestigung des Fasergefüges, Bindung von Füllstoffen und Pigmenten, Erhöhung der Wasserfestigkeit, Verbesserung der Beschreib- und Bedruckbarkeit.

15

Die Wahl eines geeigneten organischen Bindemittels kann das Markierungsergebnis positiv beeinflussen. Besonders gute Markierungsergebnisse werden erhalten, wenn man das Bindemittel mit dem Absorbermaterial mischt und dieses dem Zellstoff bzw. Holzstoff in fester oder flüssiger Form zumischt.

20

Geeignete Bindemittel sind insbesondere lösungsmittelfreie Leime, die auch in der Papierbeschichtung, Streichung und Imprägnierung Anwendung finden. Bevorzugte Bindemittel sind kationische Harzleime, Kolophonium, modifizierte Kolophoniumester, synthetische Alkyldiketene, Alkyldiacrylate. Weiterhin sind hier zu nennen Kunststoff-Dispersionen auf Basis von Vinylacetaten und Acrylatharzen, chloriertes Polypropylen, PVC-Copolymerisate, Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat und -propionat, Polyvinylalkohol und Polyvinylether, sowie thermoplastische Kunststoffe, wie z.B. Polyurethane, Polyamine, Polyolefine, wie z. B. PE-LL, PE-LLD, PE-HD, Polyethylenoxid, Styrol-Polymerisate, wie z. B. PS und ABS, Styrolcopolymere mit Butadien, Vinylchlorid-Polymerisate sowie Polyester-Harze Phenol-Formaldehyd-Harze, Kolophonium-modifizierte Phenol-Formaldehyd-Kondensate, Alkyd- und Terpenphenolharze, Harnstoff-Formaldehyd, Poly(meth)acryl-Kunststoffe, Polyamide (PA) und

25

30

35



thermoplastische Polyurethane, Polyester, Polyarylenether, Polyarylsulfide, Polyarylsulfone.

5 Bei den gestrichenen Papieren wird das Rohpapier vorzugsweise mit Bindemitteln aus dem Bereich der Styrolcopolymere mit Butadien, beschichtet. Die oben genannten Bindemittel können ebenfalls bei der Veredelung des Papiers verwendet werden.

10 Die Kombination von dem Absorbermaterial mit den genannten Bindemitteln führt zu einem synergistischen Effekt und verbessert das Markierungsergebnis in der Weise, daß die Markierungen dunkler werden und eine höhere Kantenschärfe aufweisen.

15 Als Retentionsmittel zur Rückhaltung der Fein- und Füllstoffe während der Papierherstellung werden insbesondere Aluminiumsulfat und synthetische kationische Verbindungen, wie z. B. Ethyleniminpolymerisate verwendet.

20 Des weiteren empfiehlt sich der Einsatz von Dispergiermitteln, da die anorganischen, plättchenförmigen Substrate möglichst homogen in der Papiermasse verteilt sein sollten, um eine gleichmäßige, deutliche Markierung erzielen zu können. Geeignete Dispergiermittel sind z. B. Byk 410 (Byk-Chemie), Laponite RD/RDS (Laporte), Calgon neu (BK Ladenburg) und Polysalz SK (BASF).

25 Häufig werden je nach Papiersorte der Papiermasse noch optische Aufheller zur Erhöhung des Weißgrades zugesetzt.

30 Neben Farbstoffen und Pigmenten zur Einfärbung der Papiermasse oder zur Oberflächenfärbung in Streichmassen kann gemäß einer bevorzugten Ausführungsform das Papier auch noch zusätzlich lichtensitive Pigmente enthalten. Insbesondere die Oxide, Hydroxide, Sulfide, Sulfate und Phosphate von Kupfer, Bismuth, Zinn, Zink, Silber, Antimon, Mangan, Eisen, Nickel und Chrom sind hier zu nennen. Hierbei ist besonders die Verwendung von Kupferphosphat, insbesondere ein Kupfer(II)hydroxidphosphat, zu erwähnen. Besonders bevorzugt ist hierbei ein Produkt, wie  
35 es durch Erhitzen von blauem Cu(II)orthophosphat ( $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )

durch Erhitzen auf 100 bis 200 °C entsteht und die chemische Summenformel  $4\text{CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  aufweist. Weitere geeignete Kupferphosphate sind  $6\text{CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $5\text{CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $4\text{CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ ,  
5  $4\text{CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $4\text{CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $4\text{CuO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$ .

Der Gewichtsanteil an lichtsensitiven Pigmenten in der Papiermasse in Kombination mit den Absorptionsmitteln sollte insgesamt 10 Gew.% bezogen auf die Papiermasse nicht übersteigen.

10 Das Mischungsverhältnis der lichtsensitiven Pigmente mit den plättchenförmigen anorganischen Substraten unterliegt an sich keiner besonderen Beschränkung.

15 Die Zugabe der lichtsensitiven Pigmente erfolgt vorzugsweise zusammen mit dem Absorber, prinzipiell ist aber auch die separate Zugabe möglich. Es kann auch ein Gemisch verschiedener lichtsensitiver Pigmente der Papiermasse zugesetzt werden.

20 Neben den üblicherweise eingesetzten Papierhilfsstoffen können zusätzlich noch weitere hier nicht genannte Additive der Papiermasse zugesetzt werden.

25 Die Verwendung des erfindungsgemäß pigmentierten Papiererzeugnisses kann auf allen Gebieten erfolgen, wo bisher übliche Ink-Jet-Verfahren oder Lasermarkierungen durch Abtragung von Druckfarben zur Beschriftung von Papieren eingesetzt werden. Die Kennzeichnung und Beschriftung von z.B. Etiketten, alle Arten von Papierverpackungen für Haushaltsprodukte und Gebrauchsgüter, Einwickelpapiere, Verpackungen  
30 für Zigaretten und Kosmetika können selbst an schwer zugänglichen Stellen mit Hilfe von Laserlicht markiert werden. Weiterhin kann das erfindungsgemäße Papiererzeugnis aufgrund seines geringen Schwermetallanteils bei Verpackungen im Lebensmittel- oder im Spielzeugbereich eingesetzt werden. Die Markierungen auf den Verpackungen zeichnen  
35 sich dadurch aus, daß sie wisch- und kratzfest, hygienisch rein beim Markierungsprozeß aufbringbar sind. Ein weiteres wichtiges Anwendungs-

gebiet für die Laserbeschriftung sind graphische Erzeugnisse mit einer dauerhaften und fälschungssicheren Markierung, die zudem höchsten ästhetischen Ansprüchen des hochwertigen Verpackungsdruckes gerecht werden, indem keine weißen oder schwarzen Flächen für eine spätere Lasermarkierung in das Design mehr aufgedruckt werden müssen. Ein weiteres Anwendungsgebiet sind Wert- und Sicherheitspapiere.

Die markierten Papiererzeugnisse und Kartonagen können weiterhin nachträglich bedruckt und weiterverarbeitet, z.B. lackiert, kaschiert oder versiegelt werden, ohne die Markierbarkeit zu beeinträchtigen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern ohne sie jedoch zu begrenzen.

15

### Beispiele

#### Herstellung von Papieren mit Etikettenpapier-Rezeptur

20

#### Beispiel 1

Basispapier mit einer Flächenmasse von ca. 70 g/m<sup>2</sup> bestehend aus:

- Faserstoff: 100 % Zellstoff mit einem Mahlgrad von ca. 30° SR.
- 7 % Calciumcarbonat als Füllstoff im Papier bezogen auf Faserstoff
  - 25 0,5 % Kolophonium (Leimungsmittel)
  - 0,1 % kationisches Polyethylenimin (Polymin SK, BASF)  
als Retentionshilfsmittel
  - 1,5 % LS 820 (TiO<sub>2</sub>-Glimmerpigment mit einer SiO<sub>2</sub>-Schicht und einer leitfähigen Schicht aus (Sn,Sb)O<sub>2</sub> der Teilchengröße von 1-15 µm  
30 der Fa. Merck KGaA, Darmstadt, BRD) bezogen auf den Faserstoff

Das so hergestellte Etikettenpapier wird mit einem Laser beschriftet. Die Markierung mit einem YAG-Laser (1500 Hz, 19A, 20 mm/s) führt zu einer dunklen, kantenscharfen Markierung mit einem hohen Kontrast.

35

**Beispiel 2**

**Basispapier mit einer Flächenmasse von ca. 70 g/m<sup>2</sup> bestehend aus:**

**Faserstoff: 100 % Zellstoff mit einem Mahlgrad von ca. 30° SR**

- 5        7 %    TiO<sub>2</sub> als Füllstoff im Papier bezogen auf den Faserstoff  
0,5 %    synthetisches Alkyldiketen (Aquapel 2B, Herkules Siegburg)  
0,1 %    kationisches Polyethylenimin  
1,5 %    LS 810 (TiO<sub>2</sub>-Glimmerpigment mit einer Teilchengröße von 8 bis  
10                    28 µm der Fa. Merck KGaA, Darmstadt, BRD) bezogen auf den  
Faserstoff

Das Etikettenpapier wird mit einem CO<sub>2</sub>-Laser (Energiedichte -2 J/cm<sup>2</sup>)  
beschriftet. Die Markierung führt zu einer dunklen, kantenscharfen  
Markierung.

15

**Beispiel 3**

**Basispapier mit einer Flächenmasse von ca. 70 g/m<sup>2</sup> bestehend aus:**

- 20        Faserstoff: 100 % Zellstoff mit einem Mahlgrad von ca. 30° SR  
7 %    Bariumsulfat als Füllstoff im Papier bezogen auf den Faserstoff  
0,5 %    Kolophonium  
0,1 %    kationisches Polyethylenimin  
1,5 %    LS 825 (Glimmerpigment mit einer leitfähigen Schicht aus  
25                    (Sn,Sb)O<sub>2</sub> der Teilchengröße von 1 bis 15 µm der Fa. Merck  
KGaA, Darmstadt, BRD) bezogen auf den Faserstoff

Das Etikettenpapier wird mit einem YAG-Laser (1500 Hz, 19A, 20 mm/s)  
beschriftet. Die Markierung ist dunkel und kantenscharf und weist einen  
30        hohen Kontrast auf.

35

**Beispiel 4****Einsatz von Absorbermaterial im Papierstrich**

- 5      -      Basispapier mit einer Flächenmasse von ca. 70 g/m<sup>2</sup> bestehend aus:  
          Faserstoff: 100 % Zellstoff mit einem Mahlgrad von ca. 30° SR  
          7 %    Calciumcarbonat bezogen auf Faserstoff  
          0,5 %   Kolophonium  
          0,1 %   kationisches Polyethylenimin
- 10     -      Strichschicht  
          Strichauftrag:      10 g/m<sup>2</sup> und 20 g/m<sup>2</sup>  
          Füllstoff:            Calciumcarbonat + Kaolin  
          Binder:              10 % Styrolcopolymere  
                                     bezogen auf den Füllstoff  
          Absorber:            1,5 % LS 810 bezogen auf den Füllstoff

15

Das gestrichene Papier zeigt mit einem CO<sub>2</sub>-Laser (Energiedichte -2 J/cm<sup>2</sup>) eine dunkle Markierung und einen hohen Kontrast.

**Beispiel 5****Einsatz von Absorbermaterial in der Papiermasse und im Papierstrich**

- 20      -      Basispapier mit einer Flächenmasse von ca. 70 g/m<sup>2</sup> bestehend aus:  
          Faserstoff: 100 % Zellstoff mit einem Mahlgrad von ca. 30° SR  
          7 %    Calciumcarbonat bezogen auf Faserstoff
- 25      0,5 %   Kolophonium  
          0,1 %   kationisches Polyethylenimin  
          1,5 %   LS 810 bezogen auf den Faserstoff
- 30     -      Strichschicht  
          Strichauftrag:      10 g/m<sup>2</sup> und 20 g/m<sup>2</sup>  
          Füllstoff:            Calciumcarbonat + Kaolin  
          Binder:              10 % Styrolcopolymere bezogen auf den Füllstoff  
          Absorber:            1,5 % LS 810 bezogen auf den Füllstoff

35

Das gestrichene Papier zeigt mit einem CO<sub>2</sub>-Laser (Energiedichte -2 J/cm<sup>2</sup>) eine dunkle Markierung und einen hohen Kontrast.

**Beispiel 6**

Basispapier mit einer Flächenmasse von ca. 70 g/m<sup>2</sup>

Faserstoff: 100 % CTMP-Holzstoff mit einem Mahlgrad von ca. 30° SR

- 8 % Calciumcarbonat bezogen auf den Faserstoff
- 5 0,5 % Kolophonium
- 0,1 % kationisches Polyethylenimin
- 1,5 % LS 820 bezogen auf den Faserstoff

Das Etikettenpapier wird mit einem YAG-Laser (1500 Hz, 19A, 20 mm/s) beschriftet. Die Markierung ist dunkel und kantenscharf und weist einen hohen Kontrast auf.

**Beispiel 7**

Basispapier mit einer Flächenmasse von ca. 70 g/m<sup>2</sup>

15 Faserstoff: 100 % CTMP-Holzstoff mit einem Mahlgrad von ca. 30° SR

- 8 % Calciumcarbonat bezogen auf den Faserstoff
- 0,5 % Kolophonium
- 0,1 % kationisches Polyethylenimin
- 1,5 % LS 800 (Glimmerpigment der Teilchengröße von .. bis .. µm der Fa. Merck KGaA, Darmstadt, BRD) bezogen auf den Faserstoff
- 20

Das gestrichene Papier zeigt mit einem CO<sub>2</sub>-Laser (Energiedichte -2 J/cm<sup>2</sup>) eine dunkle Markierung und einen hohen Kontrast.

25

30

35

**Beispiel 8****Einsatz von Absorbermaterial in der Kartontage und im Papierstrich**

- 5        -     Kartontage mit einer Flächenmasse von ca. 200 g/m<sup>2</sup> bestehend aus:  
             65 % CTMP + 35 % Holzfaser (60 % Birke und 40 % Pinie)  
             1,0 %   Kolophonium  
             0,5 %   kationisches Polyethylenimin  
             2,0 %   LS 820 bezogen auf den Faserstoff
- 10       -     Strichschicht  
             Strichauftrag:     30 g/m<sup>2</sup> und 30 g/m<sup>2</sup>  
             Füllstoff:         TiO<sub>2</sub> + Kaolin  
             Binder:           Styrol-Butadien-Dispersion  
             Absorber:         1,5 % LS 820 bezogen auf den Füllstoff

15

Die Kartontage zeigt mit einem CO<sub>2</sub>-Laser (Energiedichte -2 J/cm<sup>2</sup>) eine dunkle Markierung und einen hohen Kontrast.

20

25

30

35

### Patentansprüche

1. Lasermarkierbare Papiere und Kartonagen, dadurch gekennzeichnet,  
daß das Papier als Absorptionsmittel ein anorganisches  
plättchenförmiges Substrat mit einer Teilchengröße von 1-50µm  
enthält.  
5
2. Lasermarkierbare Papiere und Kartonagen nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß das anorganische plättchenförmige  
Substrat Glimmer ist.  
10
3. Lasermarkierbare Papiere und Kartonagen nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß das plättchenförmige anorganische  
Substrat ein Perlglanzpigment ist.  
15
4. Lasermarkierbare Papiere und Kartonagen nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß das anorganische plättchenförmige  
Substrat ein elektrisch leitfähiges Pigment ist.  
20
5. Lasermarkierbare Papiere und Kartonagen nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß das Absorptionsmittel ein Gemisch aus  
verschiedenen anorganischen plättchenförmigen Substraten ist.  
25
6. Lasermarkierbare Papiere und Kartonagen nach einem der  
Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des  
Absorptionsmittels 0,1 bis 10 Gew. %, bezogen auf die Papiermasse,  
beträgt.
7. Lasermarkierbare Papiere und Kartonagen nach einem der  
Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich  
Farbpigmente enthalten.  
30
8. Lasermarkierbare Papiere und Kartonagen nach einem der  
Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich  
lichtsensitive Pigmente enthalten.  
35



9. Verfahren zur Herstellung der lasermarkierbaren Papiere und Kartonagen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Absorptionsmittel bei der Papierherstellung in die Papiermasse und/oder in das Streichmittel eingerührt wird.

5

10. Verwendung von lasermarkierbaren Papieren und Kartonagen nach Anspruch 1 im Bereich Verpackungen, Wertpapiere, Sicherheitspapiere und graphischer Erzeugnisse.

10

15

20

25

30

35

### Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft lasermarkierbare Papier und Kartona-  
gen, die sich dadurch auszeichnen, daß sie als Absorbermittel anorgani-  
sche plättchenförmige Substrate mit einer Teilchengröße von 1-50 µm  
enthalten.

5

10

15

20

25

30

35